

УДК 541(64+183.2)

## ФЕНОМЕН АВТОАДГЕЗИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2005 г. Ю. М. Бойко\*, J. Lyngaae-Jørgensen\*\*

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

\*\*Danish Polymer Center, Building 423, Produktionstorvet Technical University of Denmark,  
2800 Kongens Lyngby, Denmark

Поступила в редакцию 26.05.2004 г.

Принята в печать 27.12.2004 г.

Методом измерения прочности адгезионных соединений на сдвиг обнаружена автоадгезия высокомолекулярных ПС (полидисперсный и монодисперсный полимеры) и ПММА при 24°C, т.е. при температуре ниже калориметрической температуры стеклования объема полимера на 75–85°C, при длительности контакта поверхностей от нескольких суток до нескольких недель. Выявленный эффект указывает на возможность ограниченного массопереноса через зону контакта ПС–ПС и ПММА–ПММА, не застеклованную даже при таких низких температурах.

### ВВЕДЕНИЕ

При контакте двух плоских гладких поверхностей твердых тел при небольшом давлении возможно их сцепление (адгезия). Сцепление поверхностей одинакового состава и строения принято называть автоадгезией [1–3]. Характеристикой меры “мгновенного” физического взаимодействия двух контактирующих поверхностей является работа адгезии  $W_a$ , которую необходимо затратить на их обратимое изотермическое разъединение. В случае автоадгезии  $W_a = 2\gamma$  [3], где  $\gamma$  – удельная свободная поверхностная энергия, часто отождествляемая с поверхностным напряжением при допущении, что при образовании новой поверхности не происходит изменения плотности вещества в поверхностном слое.

При кратковременном контакте слабополярных полимеров интенсивность межмолекулярного взаимодействия в зоне контакта (значение  $W_a$ ) обеспечивается лишь слабыми силами притяжения Ван-дер-Ваальса, действующими на расстояниях порядка ангстремов и быстро затухающими с расстоянием  $d$  прямо пропорционально  $d^6$  [4]. Прочность контакта существенно возрастает при массопереносе (вязкое течение или диффузия макромолекул) и образовании химических связей

через зону контакта [1, 3]. Если установление ковалентных связей через границу раздела за счет химической реакции невозможно (как, например, в случае таких полимеров, как ПС и ПММА), а давление в зоне контакта является слишком низким, чтобы вызвать вязкое течение, формирование устойчивого адгезионного соединения полимер–полимер возможно лишь за счет диффузии сегментов цепей через границу раздела.

Одним из фундаментальных вопросов физики полимеров является вопрос, понижается ли температура стеклования поверхностного слоя  $T_c^n$  по отношению к температуре стеклования объема полимера  $T_c^o$  одного и того же образца. К настоящему времени приведено достаточное число аргументов в пользу утвердительного ответа на этот вопрос (см., например, работы [5, 6] и обзор [7]). Кроме того, эффект понижения  $T_c$  у поверхности сохраняется и в зоне контакта полимерных поверхностей: в работах [8, 9] наблюдали адгезию высокомолекулярных ПС и полифениленоксида при  $T < T_c^o - 50^\circ\text{C}$ , где  $T_c^o$  измерялась калориметрически при скорости нагревания 20 град/мин, а в работе [6] при использовании методов отражения нейтронов и динамической массовой спектроскопии вторичных ионов – диффузию сегментов ПС через зону контакта тонких пленок при  $T \sim T_c^o - 15^\circ\text{C}$ .

E-mail: yuri.boiko@pop.ioffe.rssi.ru (Бойко Юрий Михайлович).

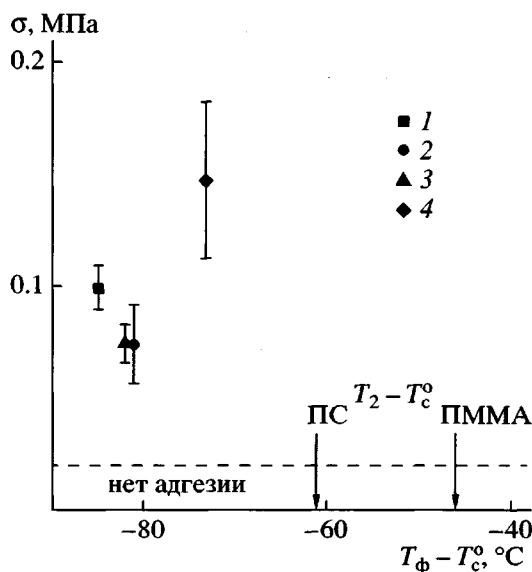


Рис. 1. Значения прочности на сдвиг автоадгезионных соединений ПММА–ПММА (1) и ПС–ПС (2–4) в зависимости от  $T_\phi$ , приведенной к  $T_c^0$ .  $t_\phi = 144.5$  (1), 697 (2), 1608 (3) и 481 ч (4);  $M_n \times 10^{-4} = 9.7$  (2), 96.6 (3) и 7.5 (4). Штриховая линия проведена в соответствии с работой [12]. Значения  $T_2 = T_c^0 - 62^\circ\text{C}$  для ПС и  $T_2 = T_c^0 - 46^\circ\text{C}$  для ПММА указаны стрелками в соответствии с работой [11]. Пояснения в тексте.

Автоадгезия ПС имела место при температуре формирования соединения  $T_\phi = T_c^0 - 48^\circ\text{C}$  [9], что несколько меньше нижнего теоретического предела кинетической  $T_c^0$  (соответствующего скорости измерения, например, в приборе ДСК, стремящейся к нулю), так называемой температуре Фогеля  $T_\infty$  ( $T_\infty = T_c^0 - 41^\circ\text{C}$  для высокомолекулярного ПС [10]). Однако значение  $T_c^0 - 48^\circ\text{C}$  для ПС все еще несколько выше равновесной температуры фазового перехода второго рода объема ПС  $T_2 = T_c^0 - 62^\circ\text{C}$  [11] – нижнего теоретического предела термодинамической температуры стеклования, характерной для состояния термодинамического равновесия стекла. В соответствии с современными представлениями ниже  $T_\infty$  и  $T_2$  любое ротационно-трансляционное движение сегментов исключено. Поэтому принципиально важным аргументом в пользу снижения  $T_c^0$  по отношению к  $T_c^0$  является достижение энергии разрушения автоадгезионного контакта больше  $W_a$ , что предполагает поступательное перемещение сегментов

через зону контакта таких типичных аморфных высокомолекулярных полимеров, как ПС и ПММА, при  $T_\phi < T_2$ . Для этих целей в настоящей работе изучена возможность автоадгезии блочных образцов ПС и ПММА при комнатной температуре, которая существенно ниже значений  $T_2$  для двух полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокомолекулярные ПММА ( $M_n = 43.5 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2$ ,  $T_c^0 = 109^\circ\text{C}$ ) и ПС ( $M_n = 7.5 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 3$ ,  $T_c^0 = 97^\circ\text{C}$ , и  $M_n = 9.7 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.05$ ,  $T_c^0 = 105^\circ\text{C}$ ), а также сверхвысокомолекулярный ПС ( $M_n = 96.6 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1.15$ ,  $T_c^0 = 106^\circ\text{C}$ ). Температуру стеклования объема полимера (точка середины скачка теплоемкости) измеряли на приборе ДСК “Advanced Technology”, модель Q-1000 (Дания) при скорости нагревания 10 град/мин. Пленки толщиной ~0.1 мм получали прессованием расплава между гладкими поверхностями силикатного стекла. Формирование автоадгезионных соединений внахлестку из полосок шириной 5 мм проводили при  $T_\phi = 24 \pm 1^\circ\text{C}$  в отсутствие света. Для установления удовлетворительного физического контакта (смачивания) к зоне контакта  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  было приложено небольшое давление  $p = 0.2 \text{ МПа}$ . Максимальное время формирования контакта  $t_\phi$  составляло 1608 ч. Разрушение сформированных соединений (10 параллельных измерений) для определения прочности на сдвиг  $\sigma$  проводили при комнатной температуре на разрывной машине “Instron” при скорости растяжения 5 мм/мин. Расстояние между зажимами составляло 50 мм. Морфологию поверхности соединений изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа “Zeis DSM-960”.

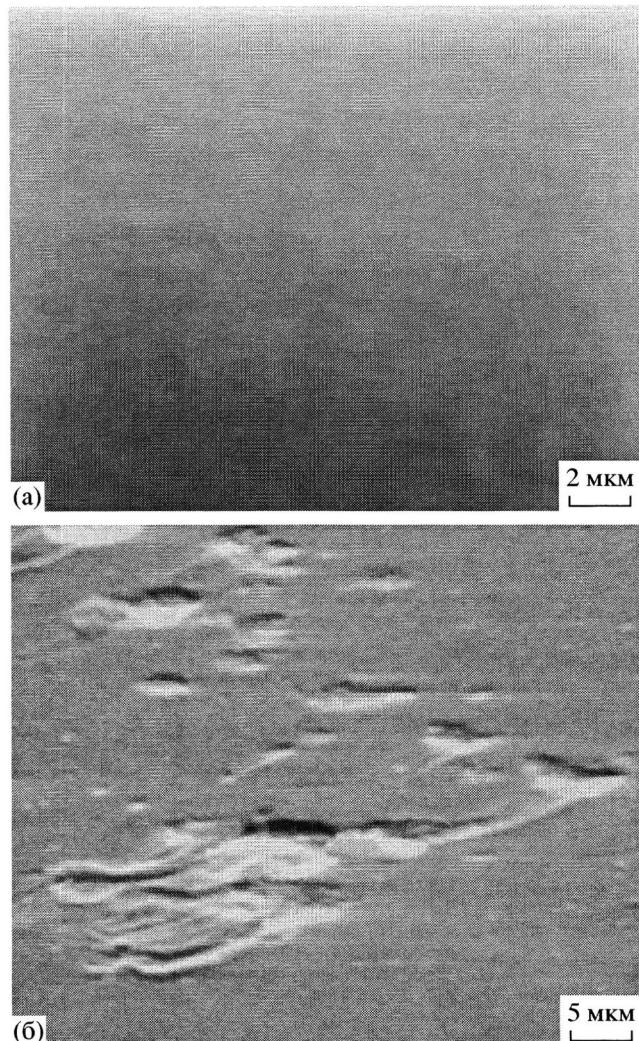
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены значения  $\sigma$  для автоадгезионных соединений ПММА–ПММА и ПС–ПС, сформированных при  $24^\circ\text{C}$ . Минимальное время формирования контакта (144.5 ч) использовалось для соединения ПММА–ПММА, максимальное (1608 ч) – для соединения сверхвысокомолекулярный ПС–ПС. Значение  $T_\phi = 24^\circ\text{C}$  на рис. 1 приведено к значению калориметрической  $T_c^0$  для каж-

дого из изученных полимеров. Как видно, наиболее низкой по отношению к  $T_c^0$  является температура автоадгезии ПММА ( $T_c^0 = 85^\circ\text{C}$ ), наиболее высокой – полидисперсного ПС ( $T_c^0 = 73^\circ\text{C}$ ) и промежуточной – монодисперсного ПС ( $T_c^0 = 82^\circ\text{C}$ ). Необходимо отметить, что все значения  $\sigma$  на рис. 1 больше значения  $\sigma \sim 0.02 \text{ МПа}$  (штриховая линия), характеризующего нижний критический предел устойчивости адгезионных соединений высокомолекулярных аморфных полимеров, который был определен ранее для малого  $t_\phi = 2 \text{ мин}$  [12]. На рис. 1 стрелками указаны значения  $T_2$  для ПС и ПММА в соответствии с теоретическими оценками Adam и Gibbs [11] – наиболее низкими значениями  $T_c^0$ , известными для этих полимеров. Как видно, эти значения  $T_2$  выше температуры  $T_\phi$ , при которой наблюдается автоадгезия ПС и ПММА, на  $20$  и  $40^\circ\text{C}$  соответственно. Важно отметить, что данный эффект проявляется как для полидисперсных, так и для монодисперсных полимеров, т.е. он не может быть объяснен вкладом более подвижной низкомолекулярной фракции полидисперсного полимера. Насколько нам известно, автоадгезия блочных образцов высокомолекулярных ПС и ПММА при температурах, заметно ниже  $T_2$ , ранее не наблюдалась. Отметим, что при контакте монодисперсного ПС с самим собой в течение недели при  $p = 0.2 \text{ МПа}$  сцепления не возникало, и две контактирующие пленки разъединялись при слабом прикосновении. По-видимому, одних сил смачивания в зоне контакта было явно недостаточно для формирования сколько-нибудь механически устойчивого соединения.

На рис. 2 приведены микрофотографии поверхности соединения ПС–ПС с  $M_n = 96.6 \times 10^4$ , сформированного при  $24^\circ\text{C}$  в течение  $1608 \text{ ч}$ , за пределами зоны контакта и разрушенной зоны контакта. Поверхность, не находившаяся в контакте, выглядит гладкой (рис. 2а). В то же время на некоторых участках поверхности разрушенного контакта видны следы локального деформирования (рис. 2б), свидетельствующие об установлении прочных связей через зону контакта.

Поверхность любого макроскопического образца имеет шероховатость порядка нанометров, поэтому для установления молекулярного контакта вдоль всей площади контакта поверхностей полимеров обычно прикладывается небольшое давление  $p < 1 \text{ МПа}$  даже при  $T_\phi > T_c^0$  [13]. Как



**Рис. 2.** Микрофотографии поверхности соединения ПС–ПС с  $M_n = 96.6 \times 10^4$ , сформированного при  $24^\circ\text{C}$  в течение  $1608 \text{ ч}$ , вне зоны контакта (а) и разрушенной зоны контакта (б).  $\times 5000$  (а) и  $2000$  (б).

было показано ранее [9], значение прочности на сдвиг соединения ПС–ПС, сформированного при  $T_\phi = T_c^0 - 23^\circ\text{C}$  ( $82^\circ\text{C}$ ), не зависит от приложенного давления при  $p = 0.02\text{--}0.8 \text{ МПа}$ : рост значения  $\sigma$  наблюдался лишь при  $p \geq 10 \text{ МПа}$ . Следовательно, давление  $0.2 \text{ МПа}$ , использованное в данной работе для формирования соединений при гораздо более низком значении  $T_\phi = 24^\circ\text{C}$ , является недостаточным для массопереноса через границу раздела за счет вязкого течения.

Величине  $\sigma \sim 0.02 \text{ МПа}$  (штриховая линия на рис. 1) соответствует работа разрушения соединения  $A_p \sim 0.12 \text{ Дж}/\text{м}^2$  [12], соизмеримая со значением  $W_a \sim 0.084 \text{ Дж}/\text{м}^2$  для ПС при комнатной темпе-

ратуре [3]. Следовательно, значениям  $\sigma$  на рис. 1, которые в 4–7 раз больше  $\sigma \sim 0.02$  МПа, будут соответствовать величины  $A_p > W_a$ , что предполагает вклад ограниченной диффузии сегментов через границу раздела изученных полимеров в значение прочности даже при  $T_\phi = 24^\circ\text{C} \sim T_c^0 - 80^\circ\text{C}$ . Так как в соответствии с современными представлениями диффузия сегментов возможна при  $T_\phi > T_c$  [13], это указывает на то, что в зоне контакта полимер находится в незастеклованном состоянии. Кроме того, значения  $\sigma > 0.02$  МПа на рис. 1 предполагают, что автоадгезия изученных полимеров ожидается и при  $T_\phi < 24^\circ\text{C}$ . Более высокая склонность к автоадгезии гидрофильного ПММА по сравнению с гидрофобным ПС (при более низкой температуре  $T_\phi = T_c^0 - 85^\circ\text{C}$  и более коротком времени контакта  $t_\phi = 6$  суток для ПММА) может быть связана с некоторым повышением сегментальной подвижности за счет пластифицирующего действия влаги, адсорбированной на поверхности ПММА. Более быстрое достижение одного и того же уровня прочности  $\sigma = 0.075$  МПа соединений монодисперсный ПС–монодисперсный ПС при  $T_\phi = T_c^0 - 82^\circ\text{C}$  для полимера с  $M_n = 9.7 \times 10^4$  (за 4 недели) по сравнению с полимером с  $M_n = 96.6 \times 10^4$  (более 9 недель) может быть связано с вкладом диффузии сегментов подвижных концов цепей, концентрация которых в ПС с меньшим значением  $M_n$  больше на один десятичный порядок. Наконец, наблюдение локального деформирования разрушенной зоны контакта на рис. 2б также может быть обусловлено противлением сегментов, диффундировавших через зону контакта.

В заключение авторы благодарят the Danish Technical Research Council за финансовую поддержку этой работы, включая NATO Senior Science Fellowship для Ю.М. Бойко, и Dr.M. Lindquist за помощь в анализе поверхности ПС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волоцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969.
3. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Браун Т., Лемей Г.Ю. Химия в центре наук. М.: Мир, 1983. Т. 1.
5. Kajiyama T., Tanaka K., Takahara A. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 9. P. 3482.
6. Kawaguchi D., Tanaka K., Kajiyama T., Takahara A., Tasaki S. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1235.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 7. С. 1209.
8. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3708.
9. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 19. P. 6620.
10. Schwarzl F.R. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1989. V. 17. P. 587.
11. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
12. Бойко Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 3. С. 542.
13. Wool R.P. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.

## Autoadhesion of High-Molecular-Mass Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) at Room Temperature

Yu. M. Boiko\* and J. Lyngaae-Jørgensen\*\*

\*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia

\*\*Danish Polymer Center, Building 423, Produktionstorvet Technical University of Denmark,  
2800 Kongens Lyngby, Denmark

**Abstract**—Measurements of the shear strength of adhesion joints revealed the autoadhesion of high-molecular-mass polystyrene (polydisperse and monodisperse polymers) and PMMA at 24°C, that is, below the calorimetric temperature of glass transition in polymer bulk by 75–85°C, provided that the time of contact between surfaces was from several days to several weeks. The effect observed suggested the possibility of a limited mass transfer across the polystyrene–polystyrene and PMMA–PMMA contact zones that remained nonvitrified even at these low temperatures.